



Espacenet

Bibliographic data: JP 57171676 (A)

ELECTROLYTIC CELL FOR AQUEOUS ALKALI CHLORIDE SOLUTION

Publication date: 1982-10-22
Inventor(s): ODA YOSHIO; KOORISHIMA TOMONORI; ISHII TSUNEJI ±
Applicant(s): ASAHI GLASS CO LTD ±
Classification:
 - international: **C25B1/46; C25B9/00; C25B9/08;** (IPC1-7): C25B1/46;
 C25B9/00
 - European:
Application number: JP19810057033 19810417
Priority number(s): JP19810057033 19810417

Abstract of JP 57171676 (A)

PURPOSE:To provide a titled electrolytic cell which suppresses deposition of caustic alkali in a cation exchange membrane by coating the surface part in the upper part of said membrane on the cathode side of the part where the chlorine gas in the upper part of the anode chamber is apt to stagnate with an uncalcined tape of non-hydrophilic polytetrafluoroethylene in tight contact therewith. **CONSTITUTION:**The surface part of a cation exchange membrane in the upper part on the above-mentioned cathode chamber side is coated with an uncalcined tape of non-hydrophilic polytetrafluoroethylene (PTFE green tape) in tight contact therewith. This PTFE green tape is made generally by rolling a mixture of an emulsion polymer of PTFE and prime white oil or the like to a tape shape then allowing the prime white oil or the like to evaporate. The cation exchange membrane is formed of a fluorine-contg. high polymer material of which the ion exchange groups are sulfonic acid groups, carboxylic acid groups or their derivatives. Further the above-mentioned construction is adaptable to an electrolytic cell of either of filter press type or finger type.

Last updated: 26.04.2011 Worldwide Database 5.7.23.1; 93p

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—171676

⑬ Int. Cl.³
C 25 B 1/46
9/00

識別記号

庁内整理番号
6761—4K
6761—4K

⑭ 公開 昭和57年(1982)10月22日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑮ 塩化アルカリ水溶液の電解槽

横浜市旭区白根町158—6

⑯ 特 願 昭56—57033

⑰ 発 明 者 石井恒司

⑱ 出 願 昭56(1981)4月17日

横浜市戸塚区舞岡町2143

⑲ 発 明 者 小田吉男

⑳ 出 願 人 旭硝子株式会社

横浜市保土ヶ谷区上菅田町435

東京都千代田区丸の内2丁目1
番2号

㉑ 発 明 者 郡島友紀

㉒ 代 理 人 弁理士 内田明 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

塩化アルカリ水溶液の電解槽

2. 特許請求の範囲

1. 陽イオン交換膜を介して陽極室と陰極室を形成した塩化アルカリ水溶液の電解槽において、陽極室上部の塩素ガスが滞留し易い部分に前記陽イオン交換膜を介して隣接する陰極室上部の陽イオン交換膜の陰極側の表面部分を、非親水性のポリテトラフルオロエチレンの未焼成テープ状物にて密着被覆するようにしたことを特徴とする塩化アルカリ水溶液の電解槽。
2. 陽イオン交換膜が、スルホン酸、カルボン酸又はそれらの誘導体を交換基とする含フッ素重合体からなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の電解槽。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、塩化アルカリ水溶液の電解槽に関

し、更に詳しく言えば、隔膜として陽イオン交換膜を使用したイオン膜電解槽の改良に関する。

近年、隔膜として陽イオン交換膜を使用し、塩化アルカリ水溶液を電解することにより、純度の高い苛性アルカリと塩素を製造するイオン膜電解が注目されている。このための電解槽としては、例えば陽イオン交換膜を介して陽極室枠と陰極室枠とを締め付けて、陽極室と陰極室とを形成してなる所謂締付型（フィルタープレス型）の電解槽が提案されている。このようなイオン膜電解槽において、塩化アルカリ水溶液の電解を実施した場合、陽極室上方の陽極液と接触しない陽イオン交換膜の部分の機械的強度の劣化が大きく、陽イオン交換膜全体としての寿命が小さくなるという難点が認められる。

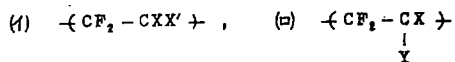
本発明者は、前記難点を円滑有利に解消し得る手段を提供すべく、種々の検討を重ねた結果、本発明に到達した。即ち、本発明は、陽イオン交換膜を介して陽極室と陰極室を形成した塩化アルカリ水溶液の電解槽において、陽極室上部

の塩素ガスが滞留し易い部分に前記陽イオン交換膜を介して隣接する陰極室上部の陽イオン交換膜の陰極側の表面部分を、非親水性のポリテトラフルオロエチレンの未焼成テープ状物にて密着被覆するようにしたことを特徴とする塩化アルカリ水溶液の電解槽を新規に提供するものである。

本発明では、非親水性のポリテトラフルオロエチレンの未焼成テープ状物（以下、PTFE生テープと略記することがある）を使用することが重要である。そして、かかるPTFE生テープは、陽イオン交換膜の陰極側の周縁表面部分に密着被覆せしめられる。該周縁表面部分は、陽イオン交換膜を介して、陽極室上部の塩素ガスが滞留し易い部分に隣接する部分からなる。かくして、陽極室上部に塩素ガスが滞留する場合、該部に隣接する陰極側膜面にPTFE生テープが被覆されているので、陰極室の苛性アルカリが該膜面から膜中へ拡散する傾向を防止できる。その結果、膜内での塩素と苛性アルカリの反応

でも良い。

本発明における陽イオン交換膜は、電気化学的性能上、好ましくは、イオン交換基がスルホン酸基若しくはカルボン酸基又は酸アミド、エステル、酸ハロゲン化物、アルカリ金属塩などのこれらの誘導体基からなり、且つ耐食性の点から好ましくは含フッ素重合体から形成される。かかる含フッ素重合体としては、次の一般式を有する含フッ素共重合体の使用が好ましい。



ここで X は、フッ素原子、塩素原子、水素原子又は $-\text{CF}_3$ であり、X' は X 又は $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_p-$ であり、p は 1～5 であり、Y は次のものから選ばれる。即ち、 $\text{-(CF}_2\text{)}_1\text{A}$ 、 $-\text{O-(CF}_2\text{)}_1\text{A}$ 、 $-\text{O-(CF}_2\text{-CF)}_1\text{A}$ 、 $-\text{O-(CF}_2\text{-CF)}_1\text{-(O-CF}_2\text{-CF)}_m\text{A}$ 、 $-\text{O-CF}_2\text{-(CF-O-CF}_2\text{)}_1\text{-(CF}_2\text{)}_m\text{-(CF}_2\text{-O-CF)}_n\text{A}$ などである。1, m, n はともに 1～10 であ

による塩化アルカリ析出などを抑制できる。

前述の如く、PTFE生テープによる密着被覆は、電槽上部の塩素ガスが滞留し易い部分の、陰極側膜面に施されるのが必須であり、且つそれで充分であるが、その他の膜周縁部表面にも更に施されていても良い。PTFE生テープは、未焼成であり、またPTFEの特性から、膜面へのなじみが良く、フィルタープレス型などにおいて、室枠と膜とのシール材としても機能し得るものである。

PTFE生テープは、一般にフラインパウダーと称されるテトラフルオロエチレンの乳化重合体と白灯油などとの混和物をテープ状に圧延したのち、白灯油などを揮散させることによつて得られる。そして、PTFE生テープの厚みは $30 \sim \overset{(500)}{\text{ }} \mu$ 、好ましくは $70 \sim 300 \mu$ が良い。勿論、PTFE生テープの原料である前記テトラフルオロエチレン乳化重合体（フラインパウダー）は、ホモ重合体でも或いは六弗化プロピレンなどの少量共重合により変性されたもの

り、Z, R_f はフッ素原子又は炭素数 1～10 のパーフルオロアルキル基であり、A は $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、又は $-\text{SO}_3\text{F}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COF}$ 、 $-\text{COOR}_1$ （R₁ はアルキル基）などの加水分解によりこれらの基に転換しうる官能基を示す。共重合体中の前記(1)、(2)の割合は、イオン交換膜のイオン交換容量と関係し、その好ましい範囲はイオン交換膜の交換基の種類によつて異なるが、スルホン酸系の場合はイオン交換容量（ミリ当量/グラム乾燥樹脂）が好ましくは 0.6～1.2、特に 0.6～1.0、またカルボン酸系の場合にはイオン交換容量が好ましくは 0.9～2.0、特に 1.0～1.8 である。

本発明の電解槽を構成する前記以外の部分は、公知乃至周知の任意の構成を採用することができる。即ち、電解槽のタイプは、フィルタープレス型あるいはフィンガー型などいづれでも良く、また単極槽又は複極槽のいずれでも良い。陽極としては、黒鉛又はチタン母材に白金族金属又は白金族金属の酸化物を被覆した寸法安定

性の電極が使用でき、また陰極としては、鉄、ステンレスも使用できる。

実施例 1

イオン交換容量 1.45 meq/g の、四フッ化エチレンと $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{COOCH}_3)$ の共重合体からなる厚み 250μ 、長さ 64 cm 、幅 26 cm のフィルムに、厚み 200μ 、幅 5 cm 、長さ 26 cm の PTFE 生テープ（日本バルカー製）を、 120°C に加熱した二本のロールを通して、該フィルムの一辺に圧着した。PTFE 生テープが圧着されたフィルムを、 25% NaOH 中 90°C 、 16 時間処理してイオン交換基を $-\text{COOCH}_3$ から $-\text{COONa}$ に変えて、PTFE 生テープが一辺に圧着された陽イオン交換膜を形成し、アルカリ電解用隔膜とした。

かくして、白金製陽極と鉄製陰極の間に、前記陽イオン交換膜（有効面積 $= 22 \times 60 = 1320 \text{ cm}^2$ ）を、PTFE 生テープの層を有する面を陰極に向けて配置した。PTFE 生テープの層は、電解槽の上辺部にあり、幅 2 cm だけ電解

部に存在するようにした。陽極室に 4 N の NaCl 溶液を、また、陰極室には最初 8 N の NaOH を導入しておき、これに引続き生成 NaOH 濃度が 40% になるように水を導入しつつ、槽温 85°C において電流密度 20 A/dm^2 にて NaCl 溶液の電解を行なった。

274 日間の連続運転後の電解部と非電解部の境部は、殆んど荒れていなかった。比較のため、PTFE 生テープを有しないイオン交換膜の電解部と非電解部の境部は、やや凹凸があつて荒れていた。

代理人 内 田 明
代理人 萩 原 亮 一